Ueber die

Benzyläther der bromirten Nitrophenole

und die

Bromirung der Nitrophenolbenzyläther.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Freiburg i. B.

vorgelegt

von

Georg Roll

aus Darmstadt.

Darmstadt, 1884.

Joh. Conr. Herbert'sche Hofbuchdruckerei (Fr. Herbert).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0175

Von den Benzyläthern der Phenole sind bis jetzt noch wenige bekannt. Den ersten und einfachsten dieser Aether, den Phenolbenzyläther, $C_6H_5OCH_2C_6H_5$, gewannen Lauth und Grimmaux[1]) aus Phenolkalium und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Von Sintenis[2]) auf dieselbe Art dargestellt, wurde er durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Derselbe Chemiker stellte auch die Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte dieses Aethers dar, auf die ich später zurückkommen werde.

Eine grössere Anzahl der Benzyläther, die ich ebenfalls später zu erwähnen Gelegenheit habe, wurde von Kumpf[3]) gewonnen. Endlich seien hier noch die Kresolbenzyläther genannt, die von Staedel und Orth[4]) dargestellt wurden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Staedel in Darmstadt unternahm ich es, einige Benzyläther der bromirten Nitrophenole darzustellen, und als ich später in Freiburg diese Studien fortsetzte, veranlasste mich Herr Professor Dr. Claus Versuche darüber anzustellen, ob durch Bromiren der Nitrophenolbenzyläther dieselben Produkte erhalten werden, ob also das Bromiren der Nitrophenole einerseits und ihrer Benzyläther andererseits in demselben Sinne verläuft.

---

[1]) Ann. Chem. 143. 81.
[2]) Berl. Ber. 4. 697.
[3]) Inaug.-Dissert., Tübingen 1882.
[4]) Berl. Ber. 13. 1129 und Liebigs Ann. 217. 45.

Bromiren der Nitrophenole.

Das von mir verwandte o- und p-Nitrophenol hatte ich theils aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum bezogen, theils nach der Methode von Schmitt und Cooks[1]) selbst dargestellt. 1 Theil Phenol wird allmählich in ein Gemisch von 2 Theilen Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,34 mit 4 Theilen Wasser, welches durch Eis gekühlt wird, eingetragen. Das gebildete Oel wird von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei das o-Nitrophenol übergeht, während das p-Nitrophenol in der harzigen Masse zurückbleibt. Letzteres lässt sich durch Auskochen des rückständigen Harzes mit Wasser gewinnen, wobei dasselbe in grauen nadelförmigen Krystallen erhalten wird.

Ueber das Bromiren der Nitrophenole liegt eine Arbeit von Brunk[2]) vor. Ich verfuhr im Wesentlichen nach seinen Angaben.

1) **Monobrom-o-nitrophenol.** Zu 1 Mol. o-Nitrophenol wird durch einen Tropftrichter nach und nach etwas mehr als 1 Mol. Brom zugegeben, wobei eine heftige Entwicklung von Bromwasserstoff eintritt. Zur Beendigung der Reaktion und vollständigen Austreibung des Bromwasserstoffs wird die Masse bis zum Sieden erhitzt und dann langsam zum Abkühlen gebracht. Das erstarrte Produkt wird hierauf zur Aufnahme des über-

[1]) Kekule's Lehrbuch der org. Chemie 3. 40.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1867. 202.

schüssigen Broms und des nicht bromirten Nitrophenols mit etwas Alkohol ausgewaschen. Bei der Darstellung des

2) **Dibrom-o-nitrophenols** verläuft die Reaktion in derselben Weise, nur muss man natürlich auf 1 Mol. des Phenols 2 Mol. Brom anwenden.

In beiden Fällen entsteht Mono- und Dibrom-o-nitrophenol. Ihre Trennung wird mittelst der Kaliumsalze bewerkstelligt. Zu diesem Zwecke werden die gebromten Nitrophenole mit Kaliumkarbonat unter Erwärmen neutralisirt; beim Erkalten der Lösung krystallisirt zuerst das schwer lösliche Dibrom-o-nitrophenolkalium in schönen dunkelrothen Nadelbüscheln aus, während das Monobrom-o-nitrophenolkalium erst nach dem Eindampfen in kleinen hellrothen Nadeln sich abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren werden die Salze leicht rein erhalten.

3) Das **Monobrom-p-nitrophenol** wird wie die Orthoverbindung gewonnen; die erkaltete Masse darf aber nicht mit Alkohol gewaschen werden, da die Verbindung hierin leicht löslich ist. Zur Trennung des Monobrom-p-nitrophenols von etwa gebildetem Dibrom-p-nitrophenol ist das Baryumsalz am geeignetsten; das Produkt ist daher mit Barythydrat zu neutralisiren. Das in orangegelben Krystallen ausgeschiedene Barytsalz erwies sich jedoch durch den Schmelzpunkt der ausgefällten Säure und durch die Barytbestimmung sofort als reines Monobrom-p-nitrophenolbaryum. Dieses Baryumsalz wurde durch Versetzen mit schwefelsaurem Kalium in das Kaliumsalz umgewandelt, welches in Wasser so leicht löslich ist, dass es nur durch vollständiges Eindampfen der Lösung in rothen Krusten erhalten werden kann. Zur Gewinnung des

4) **Dibrom-p-nitrophenols** werden 2 Mol. Brom auf 1 Mol. des Phenols angewandt und, nachdem alles Brom zugegeben ist, muss noch einige Zeit im Oelbade erhitzt werden.

Das erhaltene Produkt neutralisirt man mit Kalihydrat und erhält dann aus der concentrirten Lösung das Dibrom-p-nitrophenolkalium in orangegelben Knollen, aus verdünnter Lösung in Nadeln von derselben Farbe; das Monobrom-p-nitrophenolkalium bleibt unter diesen Umständen in der Mutterlauge.

Aus den verschiedenen Kaliumsalzen resp. den Baryumsalzen der Bromnitrophenole werden die entsprechenden Silbersalze durch Fällen mit Silbernitrat dargestellt. Die Silbersalze der Orthoverbindungen bilden dunkelrothe, die der Paraverbindungen hellrothe Niederschläge.

Darstellung der Benzyläther.

Monobrom-o-nitrophenolbenzyläther.

$$C_6H_3 \begin{cases} OCH_2C_6H_5\ (1) \\ NO_2\ (2) \\ Br\ (4) \end{cases}$$

Das vom Krystallwasser befreite Kaliumsalz, des p-Brom-o-nitrophenols, wurde mit Benzylchlorid im Verhältniss 1 Mol.: 1 Mol. ohne Lösungsmittel in Röhren eingeschlossen und etwa 6 Stunden lang auf 145—150° C. erhitzt. Bei dem ersten Versuch, bei dem die Temperatur nur bis 140° C. gestiegen war, zeigte sich nach dem Oeffnen der Röhre noch der Geruch nach Benzylchlorid. Der Inhalt wurde zum Lösen des Chlorkaliums und des unveränderten Bromnitrophenolkaliums mit heissem Wasser gewaschen und dann zur Entfernung des Benzylchlorids der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Der harzige Rückstand wurde hierauf mit Alkohol ausgekocht. Die anderen Röhren, bei denen die Temperatur bis 150° gekommen war, liessen den Geruch von Benzylchlorid nicht mehr wahrnehmen, der Inhalt wurde daher auch nicht mit Wasserdämpfen destillirt, sondern gleich mit Alkohol behandelt. Aus den alkoholischen Lösungen schieden sich dunkel gefärbte Krystalle aus, die auch durch Umkrystallisiren nicht rein erhalten werden konnten.

In der Hoffnung, den Aether aus dem Silbersalz reiner zu erhalten, kochte ich 1 Mol. des Silbersalzes mit 1 Mol. Benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad am Rückflusskühler.

Die Reaktion schien nach einer viertel Stunde beendigt. Das gebildete Chlorsilber wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht, aber es schieden sich auch aus dieser alkoholischen Lösung ganz dieselben dunkelgefärbten Krystalle aus, wie ich sie beim Verarbeiten des Kaliumsalzes erhalten hatte.

Durch einen späteren Versuch, den ich mit dem Kaliumsalz machte, indem ich dieses in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid am Rückflusskühler etwa 5 Stunden lang kochte, erhielt ich den Aether in vollständig farblosen Krystallen, die bei 83,5° C. (uncorr.) schmelzen.

Der Monobrom-o-nitrophenolbenzyläther ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3122 gr Substanz geben 0,1883 gr AgBr,

dies wäre also = 0,0801 gr Br,

dies entspricht = 25,65 % Br;

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{10}BrNO_3$ = 25,97 % Br.

Dibrom-o-nitrophenolbenzyläther.

$$C_6H_2 \begin{cases} OCH_2C_6H_5\ (1) \\ NO_2\ (2) \\ Br\ (4) \\ Br\ (6) \end{cases}$$

Der Versuch, diesen Aether aus dem Kaliumsalz darzustellen, gelang nicht: weder beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, noch in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Es musste daher das Silbersalz angewendet werden, und zwar wurde dasselbe mit Benzylchlorid und etwas Alkohol auf dem Wasserbad am Rückflusskühler ungefähr ½ Stunde gekocht. Nach dem Auskochen des Reaktionsproduktes mit Alkohol krystallisirte aus

dieser Lösung der Dibrom-o-nitrophenolbenzyläther nicht schön; dagegen erhielt ich ihn aus Aether in ziemlich grossen, beinahe farblosen Krystallen, die bei 64,5° C. (uncorr.) schmelzen.

Der Dibrom-o-nitrophenolbenzyläther ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform.

Bei der Brombestimmung ergaben sich bei Anwendung von 0,2265 gr Substanz 0,2208 gr AgBr.

Dies entspricht: 0,0939 gr Br,

gefunden: 41,45 % Br;

Berechnet für die Formel $C_{13}H_9Br_2NO_3$ = 41,34 % Br.

Monobrom-p-nitrophenolbenzyläther.

$$C_6H_3 \begin{cases} OCH_2C_6H_5 \ (1) \\ Br \ (2) \\ NO_2 \ (4) \end{cases}$$

Dieser Aether bildet sich aus dem Kaliumsalz mit Benzylchlorid ohne Lösungsmittel in zugeschmolzenen Röhren leichter, als die entsprechende Orthoverbindung. Schon nach halbstündigem Erhitzen auf 150° C. ist die Abscheidung von Krystallen zu beobachten, die sich bei längerem Erhitzen noch vermehrt. Nach dem Oeffnen der Röhre wurden die schönen Krystalle herausgelesen, zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so vollständig farblose perlmutterglänzende Blättchen erhalten, die bei 125,7 C. (uncorr.) schmelzen. Dieselben Krystalle gewann ich in grösserer Menge durch etwa dreistündiges Kochen der alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes mit Benzylchlorid am Rückflusskühler. Aus dem Silbersalze konnte auch dieser Aether, wie die Orthoverbindung, nicht rein erhalten werden.

Der Monobrom-p-nitrophenolbenzyläther ist wie die anderen

Aether unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform.

Brombestimmung: Angewandt: 0,3185 gr Substanz:

AgBr = 0,1955 gr

Br = 0,0832 gr

Gefunden = 26,12 % Br;

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{10}BrNO_3$ = 25,97 % Br.

Dibrom-p-nitrophenolbenzyläther.

$$C_6H_2 \begin{cases} OCH_2C_6H_5 \ (1) \\ Br \ (2) \\ NO_2 \ (4) \\ Br \ (6) \end{cases}$$

Wie die Orthoverbindung, so lässt sich auch dieser Aether nicht aus dem Kaliumsalz erhalten; daher wurde das Silbersalz mit Benzylchlorid und Alkohol ungefähr $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Aus der durch Auskochen mit Alkohol erhaltenen, nur schwach gelb gefärbten Lösung krystallisirt bei langsamem Erkalten der Dibrom-p-nitrophenolbenzyläther in schönen büschelförmig gruppirten langen Nadeln aus, die bei 93° C. (uncorr.) schmelzen.

Der Aether ist ebenfalls unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Brombestimmung: Angewandt: 0,1492 gr Substanz:

AgBr = 0,1459 gr

Br = 0,0621 gr

Gefunden = 41,62 % Br;

Berechnet für die Formel $C_{13}H_9Br_2NO_3$ = 41,34 % Br.

Versuche zur Bromirung der Nitrophenolbenzyläther.

Die Bromirung der Nitrophenole, wie sie von Brunk zuerst ausgeführt wurde, habe ich ausführlich beschrieben. Zwei gebromte Nitrophenoläthyläther wurden von Hallock[1]) dargestellt. Hallock giebt darüber folgendes an:

„Eine Art des Bromnitrophenetols lässt sich sehr leicht darstellen, indem man zuerst Bromphenetol durch direkte Einwirkung von Brom auf Phenetol darstellt. Letzteres ist eine Flüssigkeit, die durch Einwirkung von Salpetersäure in Bromnitrophenetol übergeht. Diese Verbindung ist ein dickflüssiger Körper, welcher nach längerem Stehen fest wird. Diese so gewonnene feste Substanz wird nach dem Lösen in Alkohol und Verdunsten desselben in hellgelben Nadeln krystallisirt erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 47° C. und sie ist wahrscheinlich p-Brom-o-nitrophenetol.

Einen Körper von derselben Zusammensetzung bekommt man durch Einwirkung von Brom auf p-Nitrophenetol (Schmelzp. 58°). Er schmilzt bei 55° und ist also ein Isomeres der erstgenannten Verbindung. Nach seiner Darstellungsmethode wird er o-Brom-p-nitrophenetol sein."

Der Phenoläther eines aromatischen Alkohols, der Phenolbenzyläther, wurde zuerst von Sintenis[2]) bromirt. In seiner Abhandlung darüber heisst es folgendermassen:

„Als Chlor und Brom auf den Phenolbenzyläther einwirkten, wurden als Zersetzungsprodukte Trichlorphenol (Schmelzp. 57 - 58°) und Tribromphenol (Schmelzp. 95°) einerseits und Benzylchlorid resp. Benzylbromid andererseits erhalten. Eine Zersetzung in dieser Richtung, natürlich mit

[1]) Berl. Ber. 14. 36.
[2]) Berl. Ber. 4. 700.

Bildung weniger substituirter Phenole, trat schon bei Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Aether ein. Es liegt auf der Hand, dass das Halogen im ersten Moment ein Wasserstoffatom des unmittelbar mit Sauerstoff zusammenhängenden Phenyls ersetzt hat und erst dann die Spaltung des Moleküls eingetreten sein kann. Diese konnte nur durch die gebildete Wasserstoffsäure hervorgerufen sein, in ähnlicher Weise, wie die Anisole durch Jodwasserstoff zerlegt werden. Es wurde dadurch wahrscheinlich, dass auch der reine Aether bei dem Erhitzen mit Wasserstoffsäure dieselbe Zersetzung zeigen würde. Dieser Voraussetzung entsprach ein qualitativer Versuch, indem nach Erhitzen des Benzylphenyläthers mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° als Zersetzungsprodukte Benzylchlorid und Phenol erhalten wurden.

Diese Beobachtungen liessen vermuthen, dass es durch Hinwegnahme der gebildeten Wasserstoffsäure im Moment des Entstehens gelingen werde, die Verseifung des Aethers zu vermeiden und so Substitutionsprodukte zu erhalten. Man bedient sich dazu am besten des frisch gefällten Quecksilberoxyds, welches bekanntlich von Hlasewitz zu einem ähnlichen Zweck bei der Darstellung von Jodphenolen schon angewandt worden ist.

Bromsubstitutionsprodukte können auf folgende Weise dargestellt werden.

In der alkoholischen Lösung des Aethers wird etwas mehr als die berechnete Menge Quecksilberoxyd suspendirt und Brom allmählich hinzugefügt. Die aus der durch die eingetretene Reaktion erhitzten Flüssigkeit nach dem Erkalten sich abscheidende ölige Substanz wird abgehoben und durch Auswaschen mit kaltem Alkohol von dem Quecksilberbromid und durch Lösen in Aether von dem Quecksilberoxyd befreit. Sie erstarrt nach dem Verdunsten des Aethers fast ganz zu einer festen Masse. Diese wird durch Auspressen gereinigt und aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Es entstehen so lange weisse Nadeln, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 59—59,5 C. Nach der Analyse kommt ihnen die Formel $C_6H_5CH_2OC_6H_4Br$ zu."

Auf die vorstehenden Angaben von Brunk, Hallock und Sintenis mich stützend, machte ich meine Versuche zur Bromirung der Nitrophenolbenzyläther.

o-Nitrophenolbenzyläther.

Der o-Nitrophenolbenzyläther wurde zuerst von Kumpf[1]) dargestellt. Er verfuhr auf folgende Weise:

„Wasserfreies o-Nitrophenolkalium und Benzylchlorid wurden mit Alkohol 5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols und dem Waschen mit Wasser zurückgebliebene Oel erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Es musste daher in eine Kältemischung von 15—20° Grad gebracht und die so erstarrte Masse zwischen kaltem Fliesspapier abgepresst werden. Aus heissem Alkohol konnte der Aether nicht umkrystallisirt werden, da er sich hieraus beim Erkalten immer als Oel abscheidet, er wurde desshalb in Aether gelöst, nach dessen Verdunsten er als Krystallkuchen zurückbleibt."

Ich verfuhr bei der Darstellung im Wesentlichen wie Kumpf, nur die Reingewinnung nahm ich anders vor; ausserdem verwandte ich statt des Kaliumsalzes das Natriumsalz, welches man am besten gewinnt, indem man eine Lösung von o-Nitrophenol in absolutem Alkohol mit einer Lösung der berechneten Menge Natrium ebenfalls in absolutem Alkohol zusammengiesst, wobei das wasserfreie o-Nitrophenolnatrium als rother krystallinischer Niederschlag ausfällt. Dieses Salz wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzylchlorid und Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, und das nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückgebliebene Oel zuerst mit heissem Wasser zur Entfernung des Chlornatriums und dann mit Natronlauge zur Wegnahme von entstandenem Phenol ausgewaschen. Hierauf wurde das Oel, zur Trennung des Benzyläthers von dem nicht in Reaktion getretenen Benzylchlorid, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Die rückständige, immer noch ölige Masse wurde, nachdem sie durch einen Scheidetrichter von dem Wasser getrennt war, in Aether

[1]) Inaug.-Dissert. Tübingen 1882.

gelöst und nach Zusatz einiger Stücke Chlorcalcium längere Zeit stehen lassen. Nach dem Verdunsten der von dem Chlorcalcium abfiltrirten ätherischen Lösung blieb der o-Nitrophenolbenzyläther als zusammengewachsene Krystallmasse zurück, die sich leicht durch gelindes Abpressen zwischen Fliesspapier von wenigem noch anhaftendem Oel reinigen liess. Der Schmelzpunkt liegt, wie Kumpf ihn angegeben hat, bei 29° C. (uncorr.).

Bei dem Bromiren dieses Aethers verfuhr ich zuerst nach der Angabe von Sintenis. Ich gab zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. o-Nitrophenolbenzyläther etwas mehr als die berechnete Menge Quecksilberoxyd und 1 Mol. Brom und schüttelte das Ganze einige Zeit durch, bis der grösste Theil des Quecksilberoxyds verschwunden war. Beim Oeffnen des Kolbens war starker Geruch nach Aldehyd bemerkbar; es hatte daher das Brom vermittelst des Quecksilberoxyds oxydirend auf den Alkohol gewirkt, und der Aether war offenbar im Wesentlichen unverändert geblieben. Allerdings konnte ich das letztere in diesem Falle nicht direkt nachweisen, da der o-Nitrophenolbenzyläther aus Alkohol nicht krystallisirt, und ein grösserer Reinigungsprozess bei der geringen zur Bromirung angewandten Menge zwecklos gewesen wäre. Ich habe aber, wie ich später zeigen werde, bei dem p-Nitrophenolbenzyläther nachgewiesen, dass er bei der Bromirung in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberoxyd vollständig intakt bleibt.

Da sich beim Reagiren in alkoholischer Lösung kein bromirtes Produkt erhalten liess, so machte ich einen Versuch in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberoxyd ebenfalls unter Anwendung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. des Benzyläthers. Hierbei verlief die Reaktion anders: Es blieb nach dem Abdestilliren des Aethers ein scharf riechendes Oel zurück, in dem neben einem bromirten Nitrophenol – welches sich durch Schütteln

mit Kalilauge und Bromreaktion nachweisen liess — noch unveränderter o-Nitrophenolbenzyläther enthalten war, welch letzteren ich aus dem schon oben angeführten Grunde direkt nicht nachweisen konnte.

Anstatt des Quecksilberoxyds, welches vielleicht zu stark oxydirend wirkt, nahm ich bei einem weiteren Versuche mit 1 Mol. Brom Magnesia, und liess die Reaktion unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff in einer zugeschmolzenen Röhre unter Erhitzen auf 100° vor sich gehen. Auch hier war das Resultat das gleiche. Es ist dabei zu bemerken, dass die Magnesia nicht oxydirend wirken konnte, denn wie ein besonders zu diesem Zwecke angestellter Versuch zeigte, bleibt die Magnesia, in einer zugeschmolzenen Röhre in Schwefelkohlenstoff bei 100° der Einwirkung von Brom ausgesetzt, vollständig unverändert.

Ein Bromirungsversuch in Wasser bei Gegenwart von Magnesia mit 1 Mol. Brom verlief ebenso resultatlos, wie die vorhergehenden Versuche.

Um möglichst viel von dem Benzyläther zu zersetzen und dadurch mehr von dem bromirten Nitrophenol zu erhalten, um dies bestimmen zu können, nahm ich einen Versuch mit 2 Mol. Brom in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Magnesia unter Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° C. vor. Nachdem die ätherische Lösung filtrirt und abgedampft war, wurde die zurückbleibende Masse, welche wieder den scharfen Geruch zeigte, mit Kalilauge behandelt, in der sich das Phenol löste. Die nicht gelösten Bestandtheile wurden mit Aether aufgenommen und durch einen Scheidetrichter von der alkoholischen Lösung getrennt. Aus der letzteren fiel das Phenol auf Zusatz von Salzsäure als weisser Niederschlag aus und wurde durch Ausschütteln mit Aether gelöst. Das nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Phenol zeigt den Schmelz-

punkt des durch Bromiren des o-Nitrophenols gewonnenen Dibrom-o-nitrophenols (117° C.).

m-Nitrophenolbenzyläther.

Das m-Nitrophenol war theilweise von Kahlbaum bezogen, zum grösseren Theil hatte ich es selbst nach der Vorschrift von Bantlin[1]) dargestellt. 10 gr m-Nitroanilin werden in soviel verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, dass nach dem Erkalten ein Krystallbrei von schwefelsaurem Nitroanilin entsteht. Hierzu wird so lange unter guter Kühlung eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali langsam tropfen lassen, bis beinahe alles gelöst ist; diese Lösung wird dann nach und nach in etwa 1 ½ Liter kochende verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) gegeben, wobei eine heftige Stickstoffentwicklung auftritt. Nach kurzem, etwa 10 Minuten langem Kochen wird die Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln zum Abkühlen gebracht, von dem ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird abdestillirt und das m-Nitrophenol zur Reinigung umkrystallisirt.

Zur Darstellung des Natriumsalzes wollte ich verfahren, wie bei der Darstellung des o-Nitrophenolnatriums: Als jedoch das Natriumalkoholat mit der alkoholischen Lösung des Phenols zusammenkam, färbte sich die Flüssigkeit dunkel. Es fiel auf Zusatz von Aether nichts aus, und nach dem Abdestilliren der Flüssigkeit blieb eine dunkle harzige Masse zurück. Da das Salz so nicht erhalten werden kann, löst man m-Nitrophenol in Kalilauge, dampft die Lösung ein und krystallisirt aus Alkohol um. Das m-Nitrophenolkalium bildet auf diese Weise dargestellt, rothe seidenglänzende Nadeln, die sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol sind.

[1]) Berl. Ber. 11. 2099.

Aus diesem Salz ist der m-Nitrophenolbenzyläther, der bis jetzt noch nicht bekannt war, auf leichte Weise zu gewinnen: Man kocht die Lösung des m-Nitrophenolkaliums in Alkohol mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzylchlorid etwa zwei Stunden lang am Rückflusskühler. Die alkoholische Lösung wird hierauf von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit heissem Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst, aus dem sich der m-Nitrophenolbenzyläther in dünnen durchsichtigen Krystallblättchen ausscheidet, die durch Umkrystallisiren gereinigt, den Schmelzpunkt 58° C. (uncorr.) zeigen.

Der m-Nitrophenolbenzyläther ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:
0,2329 gr Substanz gaben 0,5792 gr CO_2 und 0,1035 gr H_2O, dies entspricht 0,1579 gr C und 0,0115 gr H. Also 67,83 % C und 4,93 % H. Berechnet für die Formel $C_{13}H_{11}NO_3$ = 68,12 % C und 4,80 % H.

Zur Bromirung des m-Nitrophenolbenzyläthers wurden die verschiedensten Versuche angestellt. 1 Mol. Brom mit 1 Mol. Benzyläther direkt zusammengebracht wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur, und es wird ein Theil des Aethers in ein bromirtes m-Nitrophenol und den schon erwähnten scharf riechenden Körper zersetzt, während der andre Theil des Aethers unverändert bleibt. Ebenso geht die Reaktion vor sich, wenn Wasser mit oder ohne Magnesia zugegen ist, oder wenn die Bromirung in Schwefelkohlenstoff mit Magnesia vorgenommen wird.

Ich liess ferner 2 Mol. Brom auf 1 Mol. m-Nitrophenolbenzyläther wirken und zwar einmal in Aether ohne Neutralisationsmittel, zum andern Mal in Wasser mit Magnesia.

Die Bromirung in Aether wurde im geschlossenen Rohr und anfangs bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen und dann bis zum vollständigen Verschwinden des Broms im Dampfbad erhitzt. Nach dem Abdunsten des Aethers liess sich das Phenol von den anderen Produkten durch Ausschütteln mit Natronlauge trennen, fiel aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Salzsäure aus und wurde mit Aether aufgenommen. Die Bromreaktion, welche das nach Verdampfen des Aethers zurückgebliebene Phenol ergab, war so gering, dass sie nur von einer kleinen Verunreinigung herrühren konnte, ausserdem war der Schmelzpunkt ziemlich unverändert der des m-Nitrophenols (96°). Das Brom muss also in diesem Fall, da auch ein grosser Theil des m-Nitrophenolbenzyläthers unverändert geblieben ist, zumeist auf den Aethyläther gewirkt haben, was nicht mit voller Sicherheit festzustellen ist, da sowohl die Zersetzungsprodukte des Benzyläthers, wie auch die Produkte der Einwirkung von Brom auf Aethyläther scharf riechende Substanzen sind.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom bei Gegenwart von Wasser und Magnesia ist eine höhere Temperatur nicht nöthig. Es entsteht hierbei ein bromirtes m-Nitrophenol und zwar nach den Erfahrungen, die ich bei dem o- und p-Nitrophenolbenzyläther gemacht habe, jedenfalls ein Dibrom-m-nitrophenol, über welches bis jetzt noch keine Angaben vorliegen. Ein kleiner Theil des m-Nitrophenolbenzyläthers war unverändert geblieben.

Um zu sehen, ob bei der Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Brom aller Benzyläther zersetzt wird, wurden 8 Mol. Brom auf 1 Mol. m-Nitrophenolbenzyläther angewandt, und dieses Gemisch mit Wasser in einer geschlossenen Röhre längere Zeit auf 100° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet, und die

rückständige Masse mit Natronlauge behandelt, in welcher sich das Phenol löste; die ungelöste Substanz wurde hierauf mit Aether entfernt, und das Phenol aus der alkalischen Lösung, wie bei den vorhergehenden Versuchen, gewonnen. Das Phenol zeigt eine starke Bromreaktion und schmilzt von 170—190° C., wird daher ein Gemisch von mehreren Produkten sein. Aus der vorher erhaltenen ätherischen Lösung blieb nach dem Verdunsten des Aethers eine harzige Masse zurück, aus der nichts mehr zu gewinnen war.

p-Nitrophenolbenzyläther.

Das p-Nitrophenolnatrium gewinnt man sehr leicht wasserfrei durch Vermischen der alkoholischen Lösung von p-Nitrophenol mit Natriumalkoholat; es fällt hierbei direct nur wenig von dem Salz aus, bei längerem Stehen aber scheidet es sich in schönen gelben Krystallen ab.

Der Benzyläther war von Kumpf[1]) schon dargestellt, und so verfuhr ich im Wesentlichen nach dessen Vorschrift, nur nahm ich statt des Kaliumsalzes das Natriumsalz, welches mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzylchlorid in alkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht wird. Die Reaktion und die Reinigung des Aethers verläuft wie bei der Darstellung des m-Nitrophenolbenzyläthers. Der p-Nitrophenolbenzyläther ist viel leichter rein zu gewinnen, als die Orthoverbindung, da er einen bedeutend höheren Schmelzpunkt (106° C.) hat und in Alkohol schwer löslich ist, aus dem er in schönen farblosen Nadeln erhalten wird. Aus diesem Grunde ist er für die Aufklärung der Reaktionen, die bei der Bromirung vor sich gehen, geeigneter als der o-Nitrophenolbenzyläther;

[1]) Inaug.-Dissert., Tübingen.

vor dem m-Nitrophenolbenzyläther hat er aber den Vortheil, dass die bromirten p-Nitrophenole bekannt sind.

Bei dem ersten Versuch wurde 1 Mol. Brom direkt allmählich zu dem Aether zugegeben und dabei im Oelbad auf 70° C. erhitzt. Die Masse schmolz zu einer dunklen theerartigen Substanz zusammen, die ziemlich lebhaft Bromwasserstoff entwickelte und nach Beendigung der Reaktion einen stark zu Thränen reizenden Geruch hatte, so dass es mir unmöglich war, sie weiter zu untersuchen.

Bei einem zweiten Versuch wirkte 1 Mol. Brom in Alkohol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd auf 1 Mol. p-Nitrophenolbenzyläther. Da sich der Benzyläther schwer in kaltem Alkohol löst, musste ich auf dem Dampfbad etwas erwärmen, wobei das Quecksilberoxyd, von welchem etwas mehr als die berechnete Menge zugegeben war, zum grössten Theil allmählich verschwand. Nach beendigter Reaktion hatte die Flüssigkeit einen starken Geruch nach Aldehyd, und aller unveränderter Benzyläther krystallisirte beim Erkalten und nachherigen Eindampfen der Mutterlauge wieder aus.

Ein Bromirungsversuch in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, wobei ebenfalls 1 Mol. Brom auf 1 Mol. p-Nitrophenolbenzyläther wirkten, verlief anders. Die ätherische Lösung wurde bei längerem Schütteln nach und nach farblos, und es trat nach dem Abdestilliren des Aethers der schon mehrfach erwähnte scharfe Geruch auf; ausserdem liess sich die Anwesenheit eines bromirten Nitrophenols und eine ziemliche Menge noch unveränderten Benzyläthers nachweisen.

Um zu sehen, ob die Anwesenheit eines Metalloxyds vielleicht eine Oxydation des Benzyläthers hervorrufen könnte, oder ob die Art des Lösungsmittels von wesentlichem Einfluss auf

die Bromirung wäre, machte ich verschiedene Parallelversuche. Ich liess 1 Mol. Brom auf 1 Mol. p-Nitrophenolbenzyläther einwirken:

1) in ätherischer Lösung theils mit gelbem Quecksilberoxyd, welches am stärksten oxydirend wirken kann, theils mit weniger stark oxydirendem rothen Quecksilberoxyd und theils mit nur schwach oder gar nicht oxydirend wirkender Magnesia, alle drei Versuche im zugeschmolzenen Rohr bei 100°;

2) in Schwefelkohlenstoff mit Magnesia bei 100° im geschlossenen Rohr;

3) in Chloroform mit Magnesia bei 100° im geschlossenen Rohr;

4) in Wasser mit Magnesia im offenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur;

5) in Wasser ohne Neutralisationsmittel bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei all diesen Versuchen ist das gleiche Resultat zu verzeichnen: Ein Theil des Benzyläthers bleibt unverändert, während der andere Theil in ein bromirtes Nitrophenol einerseits und den schon erwähnten scharf riechenden Körper andererseits zersetzt wird, welch letzterer, wenn er nicht mehr erwärmt oder nicht mehr in Berührung mit Wasser ist, seine Eigenschaft, die Augen anzugreifen, zum grössten Theil verloren hat. Es ist daher unzweifelhaft Benzylbromid, das genau denselben Geruch besitzt.

Der letzte Versuch in Wasser ohne Metalloxyd wurde gleichzeitig verwandt, um ungefähr die Menge des unverändert gebliebenen Benzyläthers zu bestimmen. Das Verfahren war folgendes: Das Reaktionsgemisch wurde mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung zuerst mit Natronlauge zur Wegnahme des freien Phenols und dann mit Wasser

behandelt. Der Aether wurde hierauf verdunstet, und die zurückbleibende Masse zur Entfernung des Benzylbromids der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Die Menge des im Rückstand gebliebenen p-Nitrophenolbenzyläthers entsprach nicht ganz der Hälfte des angewandten Benzyläthers. Eine genaue Bestimmung ist hier nicht gut möglich, da bei der Reinigung des Aethers immer ein kleiner Theil verloren wird.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. p-Nitrophenolbenzyläther, die ich in Wasser ohne Metalloxyd bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen liess, blieb nur ein ganz geringer Theil des Benzyläthers unzersetzt und dies jedenfalls nur aus dem Grunde, weil noch nicht alles Brom in Reaktion getreten war. In der Flüssigkeit war, wie sich durch Versetzen mit Silbernitrat nachweisen liess, eine grosse Menge Bromwasserstoff enthalten. Das durch Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Kalilauge gewonnene Kalisalz des bromirten Nitrophenols krystallisirte aus der Lösung in ziemlicher Menge in orangegelben Nadeln; das hieraus ausgefällte Phenol zeigt genau den Schmelzpunkt des Dibrom-p-nitrophenols (141° C.), welches durch Bromiren des p-Nitrophenols erhalten wird.

p-Nitrophenol-p-nitrobenzyläther.

Da die bromirten Nitrophenolbenzyläther durch Einwirkung von Brom auf die nicht gebromten Nitrophenolbenzyläther nicht erhalten werden können, machte ich einen Versuch mit den Nitrobenzyläthern. Zu diesem Zwecke stellte ich mir Nitrobenzylchlorid nach dem von Strakosch[1]) verbesserten

[1]) Berl. Ber. 6. 1056.

Verfahren von Beilstein und Geitner[1]) dar. Benzylchlorid wird in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung auf 15° C. so lange nach und nach zugegeben, bis die Mischung eine rothbraune Farbe angenommen hat. Das Produkt wird alsdann mit Wasser gefällt, abfiltrirt, von dem anhaftenden gelben Oel abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, als die abgesaugte Flüssigkeit noch sauer reagirt. Nach dem Trocknen bildet das p-Nitrobenzylchlorid kleine weisse Nadeln, die bei 71° schmelzen und auf die Haut gebracht ein brennendes Gefühl erregen.

Der p-Nitrophenol-p-nitrobenzyläther ist von Kumpf[2]) zuerst gewonnen worden. Das wasserfreie p-Nitrophenolnatrium wird mit Nitrobenzylchlorid und Alkohol etwa 5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Während des Kochens scheidet sich Chlornatrium und der Aether in fester Form ab. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird die Masse wiederholt mit heissem destillirtem Wasser ausgewaschen und in heissem Eisessig gelöst, aus welcher Lösung der Aether in kleinen Nadeln, die bei 183° C. (uncorr.) schmelzen, sich ausscheidet.

Ein Bromirungsversuch mit dem p-Nitrophenol-p-nitrobenzyläther wurde zuerst in Wasser bei Gegenwart von Magnesia vorgenommen, indem 1 Mol. Brom auf 1 Mol. des Aethers in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° C. wirkten. Nachdem alles Brom verschwunden und die Röhre geöffnet war, zeigte es sich, dass der Aether vollständig unverändert geblieben war, während sich in der Flüssigkeit grosse Mengen von unterbromigsaurer Magnesia mittelst der Jodstärkereaktion nachweisen liessen.

Einen zweiten Versuch stellte ich in Wasser ohne Magnesia

[1]) Annal. Chem. 139. 337.
[2]) Inaug.-Dissert., Tübingen 1882.

an und erhitzte ebenfalls im Dampfbad. Aber auch bei mehrtägigem Erhitzen entfärbte sich die Flüssigkeit nicht und der Aether blieb unverändert.

Ein anderes Resultat wurde erhalten, als Chloroform als Lösungsmittel und ebenfalls Magnesia als Neutralisationsmittel angewandt wurden. Die Reaktion musste auch hierbei bei 100° vorgenommen werden. Das nach dem Abdampfen des Chloroforms erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgekocht, welches dadurch eine gelbe Farbe annahm und beim Erkalten zweierlei Krystalle ausschied, von denen sich die einen in Natronlauge mit gelber Farbe lösten und sich als ein Phenol zu erkennen gaben, während die andern, in Natronlauge unlöslichen Krystalle genau den Schmelzpunkt des p-Nitrobenzylbromids (102° C.) zeigten. Es wurde nun das ganze Produkt mit Natronlauge ausgekocht und aus der alkalischen Lösung das Phenol mittelst Salzsäure gefällt; der Schmelzpunkt ist derjenige des Dibrom-p-nitrophenols (141° C.). In dem Rückstand, der sich nicht in Natronlauge löst, war unveränderter p-Nitrophenol-p-nitrobenzyläther enthalten.

Phenol-p-nitrobenzyläther.

Diesen Aether hat Kumpf[1]) ebenfalls zuerst dargestellt, indem er Phenolkalium, das er durch Vermischen mit concentrirter Kalilauge erhalten hatte, und das also nicht wasserfrei war, mit Nitrobenzylchlorid 2 Stunden lang am Rückflusskühler kochte. Ich vermischte einfach die alkoholischen Lösungen von Phenol und Natriumalkoholat und kochte die Mischung mit Nitrobenzylchlorid ebenfalls 2 Stunden lang am Rückflusskühler. Ich erhielt dann den Aether in gelbgefärbten Krystallen, die

[1]) Inaug.-Dissert., Tübingen 1882.

bei 91° C. (uncorr.) schmelzen, und die auch durch Umkrystallisiren die gelbe Farbe nicht verlieren. Kumpf beschreibt den Aether als farblose Blättchen mit dem Schmelzpunkt 91°. Wahrscheinlich rührt die gelbe Farbe meiner Krystalle von einer geringen Spur Phenolnatrium her, von dem ein kleiner Ueberschuss genommen war; da der Schmelzpunkt genau stimmte, so hat diese Verunreinigung keine Bedeutung, und der Aether konnte in dieser Form ohne Nachtheil zum Bromiren verwandt werden.

Die Einwirkung von Brom (1 Mol.) liess ich in Chloroformlösung bei Gegenwart von Magnesia vor sich gehen. Die Flüssigkeit erwärmte sich bei dem Zusatz von Brom, und dieses verschwand allmählich während des Umschüttelns. Die Lösung wurde alsdann abfiltrirt und das Chloroform langsam verdunsten lassen. Hierbei schieden sich schöne grosse Krystalltafeln aus, die noch etwas gelb gefärbt waren, aber nach einmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform beinahe farblos erschienen. Sie zeigen eine starke Bromreaktion, schmelzen bei 114° C. (uncorr.), sind unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol.

Eine Verbrennung ergab folgende Resultate:

Von 0,2095 gr Substanz erhielt ich 0,3900 gr CO_2, entsprechend 0,1063 gr C, und 0,0645 gr H_2O, entsprechend 0,0071 gr H. Dies wären also 50,74 % C und 3,39 % H. Berechnet für die Formel $C_{13}H_{10}BrNO_3$ = 50,65 % C und 3,24 % H.

Um die Stellung des Bromatoms zu ermitteln, wurde ein Verseifungsversuch mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen. Die Flüssigkeit färbte sich bald roth, und es krystallisirte beim Erkalten noch unveränderter Aether aus. Nach dem Abfiltriren wurde die alkoholische Lösung mit Salzsäure versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt. In der ätherischen Lösung befanden

sich — neben unverändertem bromirten Phenylnitrobenzyläther — der durch das Verseifen entstandene Alkohol und das Phenol, welches durch Natronlauge von den anderen Bestandtheilen getrennt wurde. Die ätherische Lösung wurde abgedampft, und der Rückstand mit Wasser gekocht, in welchem sich der Alkohol löste, während noch unveränderter Benzyläther zurückblieb. Nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung zeigte der Rückstand keine Bromreaktion und hatte den Schmelzpunkt des Nitrobenzylalkohols 91°. Die vorher erhaltene alkalische Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, mit Aether ausgeschüttelt, und der Aether auf dem Wasserbad verdunstet. Das zurückbleibende Phenol bildet ein unangenehm riechendes Oel, das auch bei längerem Stehen in einer Kältemischung bei —15° C. noch nicht erstarrt und eine starke Bromreaktion zeigt. Alle diese Eigenschaften sprechen für o-Bromphenol: Der erhaltene bromirte Aether ist also dann o-Bromphenol-p-nitrobenzyläther, $C_6H_4 \begin{cases} OCH_2C_6H_4NO_2 \ (1) \\ Br \ (2). \end{cases}$

Zum Schluss mögen noch einige Betrachtungen hier Raum finden über die im Vorhergehenden beschriebenen Reaktionen. Die Benzyl- und Nitrobenzyläther der Nitrophenole zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegenüber den Benzyl- und Nitrobenzyläthern des nicht nitrirten Phenols, den Nitroanisolen und den Nitrophenolen selbst. Während die letzteren verhältnissmässig leicht Mono- und Disubstitutionsprodukte bilden, die Nitroanisole, von denen als einziger Vertreter bis jetzt das Nitrophenetol in dieser Beziehung untersucht ist, sich ebenfalls ohne Zersetzung bromiren lassen, und die Aether des Phenols bei Gegenwart von Metalloxyden ein Wasserstoff des Phenolkerns durch Brom ersetzen lassen — erleiden die Benzyl- und Nitrobenzyläther der Nitrophenole in allen oben beschriebenen Fällen eine Zersetzung: Es bleibt bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom immer ein Theil des Aethers unverändert, während der andere Theil in ein bromirtes Nitrophenol und in Benzyl- resp. Nitrobenzyl-bromid gespalten wird. Bei Einwirkung von 2 Mol. Brom wird in dem Falle, wo keine Nebenreaktion durch Anwesenheit von Aethyläther oder von einem Metalloxyd bedingt wird (also beim einfachen Bromiren in Gegenwart von Wasser), der Aether vollständig in ein Dibromnitrophenol und Benzylbromid zersetzt. Man wird wohl nicht irren, wenn man den Vorgang so auffasst, dass bei der Einwirkung von Brom sich in erster Phase einfach bromirter Benzyläther bildet, dieser aber sofort verseift wird, ehe das etwa anwesende Metalloxyd neutralisirend wirken kann, und dass nun in zweiter Phase das hierbei gebildete einfach bromirte Phenol sich weiter zu einem zweifach gebromten Produkt bromirt. Die Reaktion müsste also eine dreifache sein:

1) $C_6H_4NO_2OCH_2C_6H_5 + Br_2 = C_6H_3BrNO_2OCH_2C_6H_5 + HBr$;

2) $C_6H_3BrNO_2OCH_2C_6H_5 + HBr = C_6H_3BrNO_2OH + C_6H_5CH_2Br$;

3) $C_6H_3BrNO_2OH + Br_2 = C_6H_2Br_2NO_2OH + HBr$.

Ein Versuch hat in der That gezeigt, dass die bromirten Nitrophenolbenzyläther, welche aus den bromirten Nitrophenolen mit Benzylchlorid dargestellt waren, durch längeres Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Gefäss auf 100° C. in Benzylchlorid und das entsprechende Phenol gespalten werden.

Der nascirende Bromwasserstoff kann aber auch verseifend auf den **noch nicht** bromirten Benzyläther wirken, wie es sich aus einem Versuche mit dem m-Nitrophenolbenzyläther und concentrirter Salzsäure ergab; jedenfalls geht aber diese Einwirkung schwieriger vor sich, weil im ersteren Falle der bromirte Benzyläther bei der Einwirkung von nascirendem Bromwasserstoff sich ebenfalls in nascirendem Zustande befindet.

Man hätte auch daran denken können, dass der Verlauf der Einwirkung von Brom ein anderer wäre, dass nämlich das Brom oxydirend wirkte:

$C_6H_4NO_2OCH_2C_6H_5 + Br_2 = C_6H_4NO_2OH + C_6H_5CHBr_2$.

Dies ist aber nach den Resultaten meiner Untersuchungen nicht anzunehmen, da niemals Benzalbromid oder ein Derivat desselben, sondern immer nur Benzylbromid erhalten wurde.

Der erste Theil der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurde im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Darmstadt unter Leitung des Herrn Professor Dr. Staedel, der zweite Theil unter Leitung des Herrn Professor Dr. Claus im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. ausgeführt.

Ich sage hiermit diesen meinen beiden hochverehrten Lehrern, sowie Herrn Professor Dr. Willgerodt zu Freiburg für die mir in der liebenswürdigsten Weise gewährte Unterstützung meinen wärmsten Dank.